Versuche zur Darstellung von Mono- und Diphenyl-pikolinfarbstoffen.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Hermann Mensching.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Promotion: 4. Juni 1921.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schles. Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m. b. H. (Karl Vater & Co)
Breslau 10, Matthiasstraße 12

Lebenslauf

Ich, Georg, Hermann Mensching, evangelischer Konfession, wurde am 6. Januar 1895 zu Kiel als Sohn des Landgerichtsdirektors Hermann Mensching und seiner Frau Anna, geb. v. Behr, geboren. Am Realgymnasium zu Altona bestand ich das Abiturientenexamen und studierte dann 1 Semester in Göttingen. Am 1. April 1914 trat ich als Einjährig-Freiwilliger in das Infanterie-Regiment Nr. 82 ein und machte den Feldzug vom 2. August 1914 bis Ende Dezember 1918 an der Front mit. Ich studierte sodann 1 Semester an der Universität Hamburg und seit dem Sommersemester 1919 an der Universität Breslau. Am 8. Juli 1919 bestand ich das anorganische, und am 21. Januar 1920 das organische Verbandsexamen. Seit dem 21. Januar 1920 war ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.

Referenten: Herr Prof. Dr. H. Biltz und Herr Prof. Dr. E. Königs.

Termin der mündlichen Prüfung: 4. Mai 1921.

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophisch. Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Die Dissertation befaßt sich mit Versuchen zur Darstellung von Pikolinfarbstoffen. Da auf Grund der bisher bekannten Tatsachen eine Entscheidung über den Wert des Pyridins in Farbstoffen nicht gefällt werden kann, sollte versucht werden, im Pararosanilin einen Anilinrest durch Pyridin zu ersetzen. Ein bequemer Weg scheint der über das von Tschitschibabin dargestellte γ-Benzyl-pyridin zu sein.

Nach Tschitschibabin wird ein Gemisch von α- und γ-Benzyl-pyridin durch Erhitzen von Pyridin und Benzylchlorid bei Gegenwart von Kupferbronze unter Rückflußkühlung erhalten. (Centr. **1916.** II, 146). Diese Vorschrift wurde in einzelnen Teilen weiter ausgearbeitet und verbessert. Die von Tschitschibabin angegebene Trennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Fällung der Pikrate konnte nicht herbeigeführt werden.

Das Gemisch der beiden Benzylpyridine wird durch rauchende Salpetersäure in der Kälte glatt nitriert. Es entsteht ein dunkelbraunes Öl, welches teilweise erstarrt. Die Kristalle erwiesen sich, wie die Oxydation des Aminokörpers ergab, als p. Nitro-α-Benzyl-pyridin. Das Öl war ein Gemisch beider Isomeren, welches über die Pikrate getrennt werden konnte, da das Pikrat des p. Nitro-α-Benzyl-pyridins in Alkohol sehr schwer löslich, das des anderen Isomeren dagegen sehr leicht löslich ist. Die salzsaueren Salze und Nitrate sind gegen Wasser beständig.

p. Nitro-α-Benzyl-pyridin: Sm. 76°, Pikrat Sm. 192°, Chlorhydrat Sm. 188°, Nitrat Sm. 125°.

Das p. Nitro-γ-Benzyl-pyridin ist ein Öl, das sich schon bei niedriger Temperatur zersetzt und daher auch nicht im Vakuum destilliert werden kann. — Pikrat Sm. 135°—136°, Chlorhydrat Sm. 241°—242°, Nitrat Sm. 191°.

Durch Oxydation des Gemisches der beiden Isomeren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt ich p. Nitrobenzoesäure, Sm. 236°, wodurch erwiesen ist, daß sich die Nitrogruppe zu der Methylengruppe in Parastellung befindet.

Die Reduktion zu den entsprechenden Aminoderivaten erfolgte mittelst Zinnchlorür und Salzsäure. Das Zinndoppelsalz des p. Amino-α-Benzyl-pyridins ist in der Hitze sehr leicht, das des anderen Isomeren dagegen sehr schwer löslich, wodurch eine bequeme Trennung der beiden Isomeren herbeigeführt werden kann. — p. Amino-α-Benzyl-pyridin Sm. 56°, Pikrat Sm. 141°, Chlorhydrat Sm. 248°.

Das p. Amino-γ-Benzyl-pyridin ist eine wasserklare Flüssigkeit, die nicht destilliert werden kann. Pikrat Sm. 194°, Chlorhydrat Sm. 266°.

Durch Oxydation des p. Amino-α-Benzyl-pyridins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt ich Pikolinsäure, Sm. 134°, wodurch der Beweis erbracht ist, daß der feste Nitrokörper sich von dem α-Benzyl-pyridin ableitet.

Die Nitro-Benzyl-pyridine werden durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu den Ketonen oxydiert.

p. Nitro-α-Benzoyl-pyridin Sm. 100°, Pikrat Sm. 192°, Chlorhydrat Sm. 173°, Phenylhydrazon Sm. 171°.

p. Nitro-γ-Benzoyl-pyridin, dunkelbraunes Öl, Pikrat Sm. 163°.

Das p. Nitro-α-Benzoyl-pyridin wird mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Das entstandene p. Amino-α-Benzoylpyridin besitzt im Gegensatz zu den entsprechenden Benzolderivaten vom Typus des Michler'schen Ketons ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Das Chlorhydrat färbt tannierte Baumwolle gelb.

p. Amino-α-Benzoyl-pyridin, gelbe Nadeln, Sm. 132°, Pikrat, ockerbraune Nadeln, Sm. 184°, Chlorhydrat, rotbraune Spieße, Sm. 200°.

Versuche, Diphenyl-pikolinfarbstoffe nach dem vom Neufuchsinprozeß her bekannten Verfahren darzustellen, mißglückten. Die erhaltenen Resultate deuten darauf hin, daß die Methylengruppe zu reaktionsfähig ist, sodaß sie bereits zum Alkohol oxydiert wird, bevor das Anilin an der Reaktion teilnimmt. Dadurch wird natürlich die Bildung des Farbstoffes verhindert. Mehrere Versuche, die mit dem p. Amino-α-Benzyl-pyridin angestellt wurden, bestätigten diese Anschauung. So gelang es schon durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in der Kälte das Hydrol darzustellen.